



TITLE:

液体金属中の伝導電子状態に対する一つの描像

AUTHOR(S):

渡部, 三雄; 田中, 実

CITATION:

渡部, 三雄 ...[et al]. 液体金属中の伝導電子状態に対する一つの描像. 物性研究 1963, 1(1): 48-54

ISSUE DATE:

1963-10-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85486>

RIGHT:

かつたが，別の機会に譲ることにする。

最後に，いろいろ有意義な discussion をして下さった中嶋先生及び久保研究室の皆様に深く感謝致します。

(reference)

- 1) A.A. Alikosov and L.P. Gor'kov, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R) 39, (60) 1781.
- 2) J. Bardeen, Reviews Modern Physics 34, (62) 667.
- 3) K. Maki, Prog. Theor. Phys. 29, (63) 10.

液体金属中の伝導電子状態に対する一つの描像

渡 部 三 雄， 田 中 実 (物性研)

(9月17日受理)

液体金属の電子的及び原子的諸性質の解明は固体に適用されている概念の基礎及び限界を明らかにすることに役立つであろう。一方，液体論への格好な足がかりを提示していると思われ，原理的に興味ある問題と思われる。

古くからいくつかの目的の為に測定されていた液体金属の電子的性質に対する実験結果を Ziman (1961, 1962) は簡単な仮定のもとに整理して，X線回折像等にみられるイオン配列の或る程度の規則性とその温度変化及び電子イオン相互作用に関する固体の場合の知識を援用して各金属に渉る全体的傾向を或る程度説明することができた。

Ziman の仮定はまず，液体金属中では伝導電子状態は平面波で良く近似

されると考える。

電子イオン相互作用は伝導電子の相関効果まで含めた Pseudopotential で表わされけるとする。Pseudopotential はイオンの近くで核内電子の影響を受けて平面波波動関数が激しく振動（直交化による部分）して正の運動エネルギーが増す効果をイオンの静電的ポテンシャルに加えたもので、両者は相殺し合う傾向にあるから結局弱いポテンシャルになる。しかもイオン核が比較的小さい場合にはそのイオン核のごく近くでのみ電子の波動関数に影響するだけで、それ故それ以外のイオン核が結晶的配列をしていようといまいと Pseudopotential としては同じ形を持つと考えてよからう。従ってそのフーリエ成分を $u(\mathbf{K})$ とすれば逆格子ベクトル \mathbf{K} での値は固体における知識を利用することができる。

Ziman は液体金属では K の絶対値のみの函数として適当な内挿をして $u(K)$ を仮定の各 K について X 線回折像にみられるイオン密度 2 次相関 $a(K)$ のウェイトを持たせればよいとする。従ってフェルミ面は価電子全部を含む球であり、伝導度等は 2 次摂動 $|u(K)|^2 a(K)$ で計算される散乱時間 τ を持つ Drude モデルで考えればよい。Ziman の結論は多価金属については如何に徹底的に固定のバンド構造が破壊されてしまうかと言い換えられよう。

しかし当面の最大の欠陥はいくつかの液体金属では Knight Shift の値が固体における値と殆んど変らないこと、従ってフェルミ面での状態密度はむしろ固体の値をそのまま残していると考えられることである。

この解釈に関して Knight 等 (1959) は液体金属中の電子状態についてもう一つの描像, Random Local Zone, を提出した。即ち液体金属では固体の結晶状態が部分部分で残っていていわば多結晶的モザイクを作っている。大体数十から数百個のイオンを含む各モザイクの中では電子は殆んど固体の時と同じ状態にあり他のモザイクへ移る時に結晶軸の変更や

イオン間距離のとびによる影響で散乱を受ける。従つて電子の平均自由行路は大体モザイクの大きさ程度であり、それ故又この短範囲規則度がどうなっているかが重要であるとした。この立場ではともかくも Knight Shift の実験の説明はモザイクの中にある核スピンの近くでは電子状態は固体と何等変りがないと云うことで説明できる。しかしこの R L Z の描像は電子状態についてはそれほど直観的ではなく多くのあいまいさを含む。

Edwards (1962) はこの R L Z の立場では電子状態（例えばエネルギースペクトル）がどうなるかを簡単な計算から推定した。即ちモザイクの中では固体同様 $u(\mathbf{K})$ のウェイトは δ -函数的であるが、モザイク毎の結晶軸が或る巾でバラツキていることを考えると方向についてその巾で平均すべきであり、又モザイクの大きさが各々異なるであろうから上記 δ -函数の効果を近接してはいるがとびとびの \mathbf{K} の値について加えるべきであるとする。その重ね合わせの結果は結局固体のエネルギーギャップの中に比較的状态密度の小さい分枝が生じて固体の特徴を大体残しながら連続したスペクトルを与えるであろうことを結論した。

結局 Ziman の Nearly Free Electron 近似の考えと R L Z の立場との差異は、液体金属におけるイオン密度相関がどのようなものであるか、特に電子状態に及ぼす相関をどのように考えればよいかと云う点にある。（最近 March (1963) は興味ある試みを行つた。）

液体論の本質にかかわるこの問題を正面から解明することは極めて難しい問題であろうが、少なくとも電子的性質を Probe としている限り、換言すれば電子イオン相互作用を通じて本質的に重要とみられる点を明らかにすることは at hand な問題であろうと思われる。

従つて我々は R L Z に比して Ziman のとつた N F E 近似が充分妥当な且つ consistent なものかどうか、及び Ziman の描像が余りにナイーブ過ぎないかどうかを検討してみようと思う。第一の問題は Ziman が τ の計算に

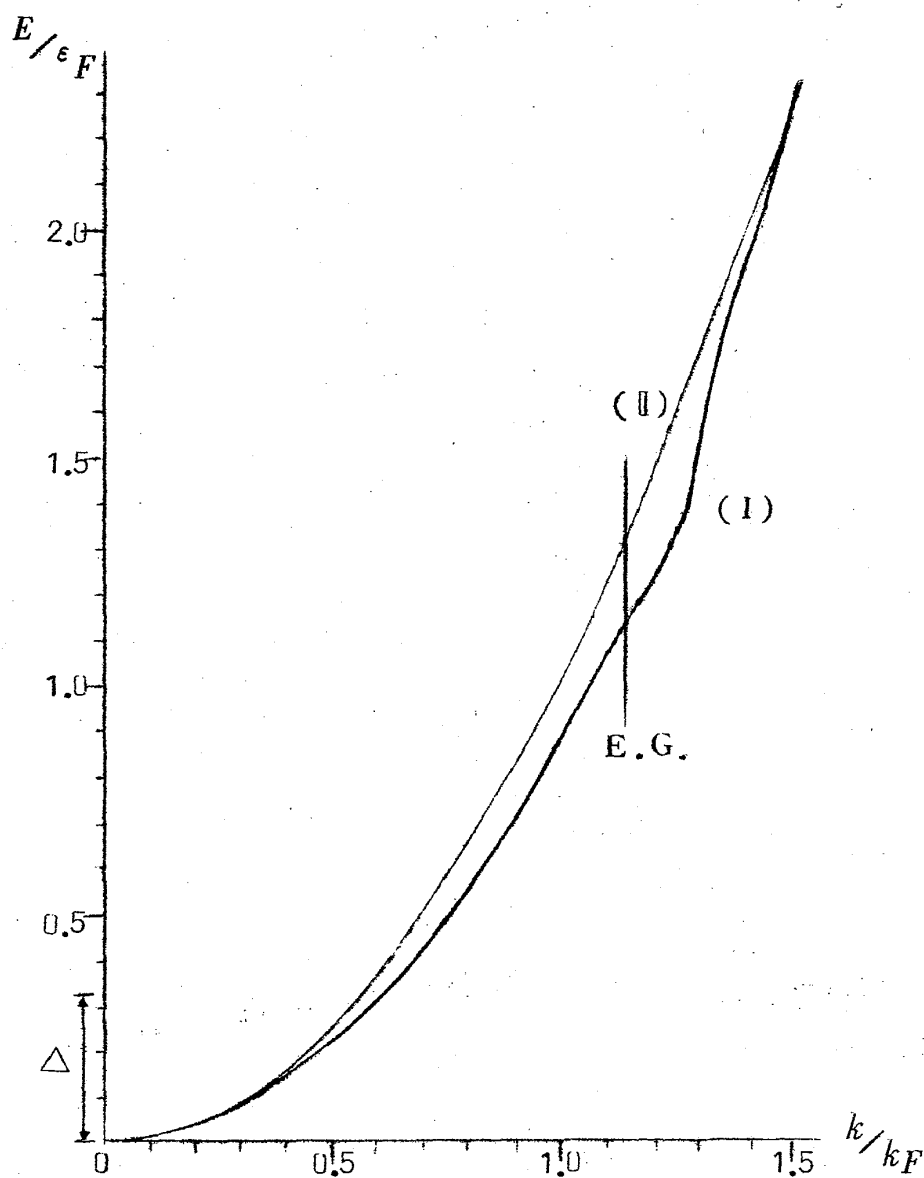
際して行つた仮定が電子のエネルギースペクトルについてはどんな結果をもたらすかをみることである。Zimanは完全に自由電子的にしているが、

$\alpha(K)$ が固体の時の逆格子ベクトルの大きさあたりでするどい極大を持つことを考えると必ずしも自明ではない。Green 函数の理論でよく知られているように一体 Green 函数の pole の実部を求めると言う手続きで考えればエネルギースペクトルの分枝が固体の時から $\alpha(K)$ の分布に変わるとどのように変化するかを充分正しく結論できる。詳細は省略するが、一価金属についてごく模型的に計算した結果を図に示す。 $u(K)$ としてはごく単純に遮散されたクーロンポテンシャルをとる。大体 R_b か C_s に相当する。 $|u(K)|^2$ $\alpha(K)$ が角度について等方的であることからエネルギーギャップは消失するが、 $\alpha(K)$ のピークに対応してギャップのあつた場所ではいわば2次摂動のエネルギーが大きく効いて著しく自由電子的スペクトルから外れる。従つてフェルミ面の近傍での状態密度も有効質量も自由電子的でなく、この模型では大体双方とも10%位大きい値をとる。これはこのポテンシャルについてNFE近似で固体の場合に求められる値に近いであろう。

更に又具体的な場合 $u(K)$ はこれほど単調でなく上の効果を助長することもある。多価金属についてはやゝ具体的にZnについて計算を試みるが、 $\alpha(K)$ のピークが $2k_F$ より内側に来ることを考えるとフェルミ面での状態密度は著しく自由電子の場合から外れるであろう。

先ずこの結果からNFEの範囲内でもZimanの予想しているほどには単純でなく、各液体金属個々の実験を少くとも定量的に議論する場合には充分な検討を必要としよう。例えば固体の場合かなり偶然的なことが重なつてフェルミ球の大部分を自由電子的にしているような金属では液体になつた方がむしろ自由電子近似から外れてしまう場合もある。

ともかく $u(K)$ について妥当な形が考えられれば或る程度定量的な計算



液体金属（一価）の電子エネルギースペクトル

NFE 近似で Dyson eq. の解 $E(k)$ を示す。

curve (I) : $E \equiv E(k)$

curve (II) : $E \equiv k^2$ (自由電子)

Δ : shift $E(0)$

が可能であるから実験的に状態密度を知ること（電子スピン帯磁率等）が今後望まれる。Edwardsの示したスペクトルと比較することが必要であるが、Knight shiftの結果の説明についてもこのモデルでも必ずしも悲観的でなくむしろ他の実験との統一的解釈を許すかも知れない。

第2の問題は、団体においては電子状態に対するイオンポテンシャルのDynamicalな効果は小さくなく例えば比熱より定まる有効質量等は或る場合殆んどこの効果で定まっていると推察されている。（Nakajima & Watabe (1963)）。

一方遅い中性子の散乱等でイオン密度の空間時間相関を調べるといくつかの液体金属ではいわば格子振動のモードが殆んど固体におけると同様に生き残っていることが知られている（Tubcrfield (1962), Tubcrfield & Cockjng (1962)）。従つて固体でDynamical効果が大きい金属では液体でも当然重要であろう。電気抵抗に対してはまさにZimanのプラズマ項の効果である。

これに対する答は第1の問題を発展させて $\alpha(K)$ を空間時間相関 $I(K, \omega)$ に迄拡張して調べることで得られようが、Dynamicalな部分をどのように簡単化して考えてよいかが大きな問題である。具体的な結果は後の機会に報告するが高温であるがために決して無視出来ぬ影響を持つ。

以上、多少まわりくどくなつたが、NFE近似の範囲でも電子状態は決して自由電子的ではなく或る意味では固体よりも複雑でさえあろうと云う点。又Dynamicalな効果が液体金属ではどのように考えればよいか、特に新しい実験からどのような知識が得られるか、等について種々御示唆頂ければ幸甚である。

〔 参 考 文 献 〕

Ziman : Phil Mag. 6 (1961) 1013, 7 (62) 865

Knight,etal : Ann.Physics 8 (1959) 173

Edwards : Proc.Roy.Soc.A267 (1962) 518

March,atal : Physics Letters 3 (1963) 313

Nakajima & Watabe : Prog.Theore.Phys.29 (1963) 341

Tuberfied etal : Proc.Phys.Soc. 80 (1962) 395, 1201